



BEST AVAILABLE COPY

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 33 800 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 33 800.6
㉔ Anmeldetag: 13. 9. 95
㉕ Offenlegungstag: 10. 4. 97

㉖ Int. Cl.⁶:
C 08 L 3/02
C 08 J 3/18
C 08 K 5/053
C 08 K 5/06
C 08 K 5/41
C 08 K 5/20
C 08 K 5/21
C 08 K 3/34
// C 08 J 3/20 (C 08 L
1:26,3:08,33:02,31:04,
29:04) C 08 K 5/09
(C 08 K 3/24,3:26,3:28,
3:16) C 08 J 5/00,5/18,
A 01 G 1/00,9/10

DE 195 33 800 A 1

㉚ Anmelder:
Berger, Werner, Prof.Dr.rer.nat.habil., 01217
Dresden, DE; Jeromin, Lutz, Dr., 40723 Hilden, DE

㉛ Vertreter:
Weißfloh, I., Ing., Pat.-Ing., Pat.-Anw., 01309 Dresden

㉚ Erfinder:
Berger, Werner, Prof. Dr., 01217 Dresden, DE;
Jeromin, Lutz, Dr., 40723 Hilden, DE; Kretzschmar,
Bernd, Dipl.-Phys., 01445 Radebeul, DE

㉞ Entgegenhaltungen:
DE-OS 44 03 975
DE-OS 43 42 677
DE-OS 43 42 514
DE-OS 41 43 132
DE-OS 21 57 395
WO 94/10 271
WO 93 10 018
Derwent-Abstract 87-225953/32 der JP 62151494;
Derwent-Abstract 82-08132J/50 der JP 57180669;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉟ Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Polymermischung auf der Basis von Stärke

㊱ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer thermoplastisch verformbaren, gut wasserformbeständigen, biologisch abbaubaren und hellen Polymermischung auf der Basis von Stärke, deren Wasserformbeständigkeit und biologische Abbaubarkeit einstellbar ist, und die zur Herstellung von Folien, Halbzeugen oder Fertigprodukten, z. B. für Verpackungen, Behälter, Gärtnerbedarf, insbesondere Anzuchthilfen, und anderweitig eingesetzt werden kann. Die Polymermischung wird aus Stärke, wenigstens einem Weichmacher, gegebenenfalls wenigstens einem Polymer (z. B. aus Kartoffelstärke, Glycerin und Polyvinylacetat) und einem leicht sauren bis neutralen Vorprodukt extrudiert. Das Vorprodukt wird aus Wasserglas, einem Polymer und einem Mittel zur Neutralisation des Vorprodukts extrudiert. Es wurde gefunden, daß bereits geringe Zusätze dieses Vorprodukts eine erhebliche qualitative Verbesserung des Extrudats und der aus ihm hergestellten Erzeugnisse ergibt. Ohne oder nur mit geringer Verfärbung und bei Beibehaltung bzw. Verbesserung der Wasserformbeständigkeit kann gegenüber dem Stand der Technik erheblich mehr native Stärke eingesetzt werden.

DE 195 33 800 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer thermoplastisch verformbaren, gut wasserformbeständigen, biologisch abbaubaren und hellen Polymermischung auf der Basis von Stärke, deren Wasserformbeständigkeit und biologische Abbaubarkeit einstellbar ist, und die zur Herstellung von Folien, Halbzeugen oder Fertigprodukten, z. B. für Verpackungen, Behälter, Gärtnerbedarf, insbesondere Anzuchthilfen, und anderweitig eingesetzt werden kann.

In den letzten Jahren sind zahlreiche Verfahren zur Herstellung und Verformung von thermoplastischer Stärke (TPS) allein oder als Polymermischung bzw. Polymerschmelze oder Polymerblend (im folgenden Polymermischung) bekannt geworden. Diese Arbeiten wurden mit dem Ziel ausgeführt, neue bzw. erweiterte Einsatzfelder für nachwachsende Rohstoffe zu erschließen.

Grundlage aller bisher bekannten Erfindungen ist die Erkenntnis, daß die körnige Struktur nativer Stärke zuerst mit definierten Anteilen an Wasser oder/und niederen polyfunktionellen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, 1,3-Butandiol, Di-glycerid, entsprechende Ether, aber auch Verbindungen wie Dimethylsulfoxid, Di-methylformamid, Di-methylharnstoff, Di-methylacetamid und/oder anderen Zusatzstoffen durch einen thermomechanischen Aufschluß zu thermoplastischen Material mit Hilfe von konventionellen Extrudern umgewandelt und dann verformt werden kann.

Der Gebrauchswert des Extrudats und der aus ihm hergestellten Produkte ist gering. Insbesondere ist das Material stark hydrophil.

Neuere Vorschläge befassen sich mit der Zumischung synthetisch gewonnener wasserfester Polymere, wie z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polycaprolacton als Mischkomponente für Stärke. Dabei tritt aber das Problem auf, daß die Verträglichkeit zwischen den Polymerkomponenten ungenügend ist und die biologische Abbaubarkeit bzw. auch die Kostenstruktur ungünstig werden.

Der Stand der Technik ist umfassend im Schrifttum dokumentiert. Als Bezug sei auf die Publikation von R.F.T.Stepto et al. "Injection Moulding of Natural Hydrophilic Polymers in the Presence of Water" Chimia 41 (1987) Nr. 3, S. 76—81 und die dort zitierte Literatur sowie beispielhaft auf die Patente DE 41 16 404, EP 0327505, DE 40 38 732, US 5106890, DE 41 17 628, WO 94/04600, DE 42 09 095, DE 41 22 212, EP 0404723 oder EP 407350 hingewiesen.

In DE 40 32 732 wird im Extruder die mit Wasser und Glycerin plastifizierte Stärke mit vorwiegend PVAc zu einer Polymermischung verarbeitet. Das Extrudat hat gegenüber TPS eine bessere Wasserresistenz. Bei höheren Stärkeanteilen färben sich das Extrudat bzw. aus ihm hergestellte Flaschen gelblich bis bräunlich. Der Stärkeeinsatz ist dadurch auf unter 50% beschränkt.

Ausgehend von dem ökologischen Ziel, nachwachsende Rohstoffe zur wirtschaftlichen Herstellung umweltverträglicher Produkte zu nutzen, bestand in der vorliegenden Erfindung die Aufgabe, ein kostengünstiges Verfahren zur Herstellung einer thermoplastisch verformbaren, biologisch abbaubaren Polymermischung auf Stärkebasis anzugeben, die auch noch bei sehr hohen Stärkeanteilen gut wasserformbeständig ist und keine Verfärbungen aufweist.

Es wurde gefunden, daß bereits geringe Zusätze eines leicht sauren bis neutralen Vorprodukts, das aus Wasserglas, einem Polymer und einem Mittel zur Neutralisation des Vorprodukts extrudiert wird, zu dem zu extrudierenden Gemisch aus Stärke, Weichmacher und gegebenenfalls wenigstens einem wasserfesten Polymer eine erhebliche qualitative Verbesserung des Extrudats und der aus ihm hergestellten Erzeugnisse ergibt.

Ohne oder nur mit geringer Verfärbung und bei Beibehaltung bzw. Verbesserung der Wasserformbeständigkeit kann erheblich mehr native Stärke eingesetzt werden. Es konnte bereits nachgewiesen werden, daß bereits bei einem Zusatz von nur etwa 2,5 Gew.-% des Vorprodukts ca. 75 Gew.-% Stärke eingearbeitet werden kann.

Mit diesem hohen Stärkeanteil verbessert sich die biologische Abbaubarkeit erheblich. Zugleich sinken die Kosten zur Herstellung der Polymermischung.

Das Vorprodukt hat einen pH-Wert von 5,5 bis etwa 7. Das Mittel zur Neutralisation kann eine organische oder anorganische Säure sein. Beispielhaft wird das System Wasserglas, Polyvinylalkohol und Essigsäure zur Herstellung des Vorprodukts gewählt. Es ist aber ebenso möglich, dem Wasserglas ein Polymer mit aciden Eigenschaften, wie z. B. Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke, Polyacryl- und/oder Polymethacrylsäure, und/oder anorganische oder organische Säuren zuzusetzen. Ebenso können Polymere zugesetzt werden, die in chemischer Reaktion mit dem Wasserglas eine saure Komponente zur Neutralisation des Vorprodukts erzeugen, wie z. B. Polyvinylacetat nach der Hydrolyse. Das Vorprodukt kann z. B. aus einer wäßrigen Na-Wasserglaslösung und PVAc-Pulver oder aus festem Na-Wasserglas und einer PVAc-Suspension extrudiert werden, wobei in beiden Fällen zur Einstellung des pH-Wertes gegebenenfalls Essigsäure hinzugesetzt wird.

Durch die intensive thermische und mechanische Beanspruchung und chemische Reaktion der Komponenten zur Herstellung des Vorprodukts entsteht eine Polymermischungsstruktur, die mit der plastifizierten Stärke bzw. deren Ausgangskomponenten gemischt sehr gut extrudiert werden kann und dabei ihre Eigenschaften zu einem wesentlichen Teil auf das Extrudat überträgt. Chemische Reaktion und thermomechanischer Stärkeaufschluß überlagern sich, führen zu einer besseren Phasendurchmischung mit neuen zwischenmolekularen Wechselwirkungen.

In einem der nachfolgenden Beispiele wird nachgewiesen, daß kein weiteres wasserfestes Polymer zugesetzt werden muß und das Extrudat dennoch gut wasserformbeständig ist. Durch Erhöhung des Anteiles des Vorprodukts auf der Basis von Wasserglas und Reduzierung des TPS-Anteiles kann die Wasserformbeständigkeit verbessert werden, gleichzeitig wird die biologische Abbaubarkeit verlängert. Ähnliche Effekte werden durch Austausch der Nagegen Ca-Ionen erreicht. Es können CaCO_3 , CaCl_2 oder $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ zugegeben werden. Andererseits können zur Variation der Extrudateigenschaften, wie insbesondere von Festigkeit, Flexibilität, Wasserformbeständigkeit und biologische Abbaubarkeit, mit gleich guter Verträglichkeit weitere Polymere, wie z. B. Polyvi-

nylacetat oder/und Carboxymethylstärke zugesetzt werden.

Aus dem Extrudat können direkt oder nach Granulierung Folien oder Spritzgußerzeugnisse hergestellt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend an mehreren Beispielen erläutert.

Die verschiedenen Polymermischungen wurden mit einem gegenläufigen Doppelschneckenextruder vom Typ Viscosystem der Fa. Davo — Reifenhäuser mit folgenden Parametern hergestellt: $d = 35$ mm, Verweilzeit etwa 5', $L/D = 17$, Temperatur: Einzugszone 110°C , nachfolgend $125-130^{\circ}\text{C}$, Drehzahl gleich $20-50$ U/min, Drehmoment = $100-150$ Nm, $0,9-1,2$ kg/h Durchsatz.

Eingesetzte Materialien

Vorprodukt: Es wird ein Extrudat aus 40-gew.-%iger wäßriger Na-Wasserglaslösung 37/40 und pulverförmigem Polyvinylacetat im Gewichtsverhältnis von 2 : 3 und anteiligen Mengen Essigsäure zur Einstellung eines pH-Wertes von etwa 5,8—7 hergestellt.

Natronwasserglas 37/40 (Henkel KG AG)

Dichte (kg/m^3) bei $20^{\circ}\text{C} = 1345-1355$

Molverhältnis Mol SiO_2 /Mol Na_2O etwa 3,40—3,50

Feststoff (Pulver — Portil A, (SiO_2 , $\text{Na}_2\text{O} = 3,3-3,5$)

wäßrige Natriumsilikat-Lösung ($< 40\%$ Na-Silikat).

Polyvinylacetat: Vinapas RE 5302 der Wacker-Chemie

Stärke: Kartoffelstärke mit 1 Gew.-% Wasser in den Beispielen 4—6 und sonst 7 Gew.-% Wasser.

Weichmacher: Glycerin (99,5%), flüssig

CaCO_3 wasserfrei

Carboxymethylstärke: UAP 5000, Chemische Fabrik Pirna-Copitz GmbH.

Das granuliertte Vorprodukt wird mit der Stärke, dem Weichmacher und Zusätzen gemischt und im Extruder durch weitere intensive Mischung, Scherung und Wärmezufuhr hergestellt, wobei gleichzeitig eine Plastifizierung der Stärke zu TPS stattfindet.

Die Herstellung der Produkte erfolgt bei allen Beispielen kontinuierlich. Dem Doppelwellenextruder werden die Ausgangsrohstoffe zugeführt und sofort zu Blasfolie oder zur Zwischenlagerung als Granulat verarbeitet.

In der nachfolgenden Tabelle ist die stoffliche Zusammensetzung der Polymermischungen der verschiedenen Beispiele aufgelistet. Die Beispiele 1 bis 6 enthalten erfindungsgemäße Zusammensetzungen. In den Beispielen 7 und 8 fehlt das Vorprodukt. Sie dienen zum Vergleich. (CMS: Carboxymethylstärke)

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8
Stärke (g)	300	300	300	300	300	300	300	300
Glycerin (g)	70	70	80	65	65	75	100	100
PVAc (g)	20	20	20	20	0	80	50	50
CMS (g)	0	0	20	20	0	0	50	20
Vorprodukt (g)	10	10	10	10	20	40	0	0
CaCO_3 (g)	0	7	0	0	0	0	0	0

Die Extrudate wurden direkt zu Blasfolien verarbeitet.

Das Aussehen der Folien nach den Beispielen 1—6 (im folgenden Folie 1 bis 6) ist weiß, transparent bis opak.

Alle Folien kleben nicht. Die Wasserformbeständigkeit der Folie 1 ist gut bis sehr gut und die der Folien 2—6 sehr gut.

Die Folie 2 ist flexibler als Folie 1; die Folien 3 und 4 sind flexibel, die Folien 5 und 6 sind flexibel — steif.

Die Folie 7 ist steifer und hat eine geringe Wasserformbeständigkeit. Folie 8 ist flexibel, gelb-bräunlich gefärbt und hat eine befriedigende bis gute Wasserformbeständigkeit. Bei diesen und weiteren Gegenbeispielen (ohne Vorprodukt) steigt die Entgasung stark an. Teilweise kommt es zum Stillstand des Extruders. Auch wenn das neutralisierte Vorprodukt vorher nicht fertig hergestellt wird, sondern die Vorproduktbestandteile gleichzeitig mit den restlichen Komponenten, insbesondere der Stärke, gemischt und extrudiert werden, so entstehen anwendungstechnisch völlig ungeeignete Produkte. So wird z. B. aus den Einzelkomponenten nach Beispiel 6, einschließlich der anteiligen Einzelkomponenten des Vorprodukts, ein stark gasdurchsetztes, dunkles, klebriges Produkt extrudiert. Nach kurzer Fahrzeit setzt sich der Extruder zu.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastisch verformbaren Polymermischung in einem Extruder aus plastifizierter Stärke oder nativer Stärke aus Kartoffeln, Mais, Reis, Weizen oder anderen Naturprodukten oder/und chemisch modifizierter Stärke, und definierten Anteilen an Wasser, niederen polyfunktionellen

Alkoholen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, 1,3-Butandiol, Di-glycerid, entsprechende Ether, aber auch Verbindungen wie Di-methylsulfoxid, Di-methylformamid, Di-methylharnstoff, Di-methylacetamid und/oder anderen Weichmachern zur Plastifizierung der Stärke in dem Extruder und gegebenenfalls wenigstens einem wasserfesten Polymer, **gekennzeichnet dadurch**, daß in dem Extruder die plastifizierte Stärke bzw. die Stärke und die Weichmacher sowie das wenigstens eine wasserfeste Polymer zusammen mit einem leicht sauren bis neutralen Vorprodukt, das aus Wasserglas, wenigstens einem Polymer und Mitteln zur Neutralisierung extrudiert wird, verarbeitet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Vorprodukt einen pH-Wert von 5,5 bis etwa 7 aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Polymermischung über 50%, vorzugsweise über 65% bis etwa 75% Stärke enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Vorprodukt aus Wasserglas und Polymeren mit aciden Eigenschaften, wie z. B. Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke, Polyacryl- und/oder Polymethacrylsäure extrudiert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, gekennzeichnet dadurch, daß das Vorprodukt aus Wasserglas, Carboxymethylstärke und Essigsäure hergestellt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Vorprodukt aus Wasserglas und einem Polymer extrudiert wird, das in chemischer Reaktion mit dem Wasserglas eine saure Komponente zur Neutralisation des Vorprodukts erzeugt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, gekennzeichnet dadurch, daß das Vorprodukt aus Wasserglas und Polyvinylacetat extrudiert wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, gekennzeichnet dadurch, daß das Vorprodukt aus 40-%iger wäßriger Na-Wasserglas-Lösung und Polyvinylacetat im Gew.-Verhältnis 1 : 6 bis 2 : 3 bzw. aus festem Wasserglas und Polyvinylacetat-Suspension sowie jeweils anteiligen Mengen Essigsäure zur Einstellung eines pH-Wertes von etwa 5,8—7 extrudiert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Vorprodukt aus Wasserglas, dem Polymer und einer organischen oder anorganischen Säure extrudiert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Vorprodukt aus Wasserglas, Polyvinylalkohol und Essigsäure extrudiert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß zur Herstellung des Vorprodukts Natron-Wasserglas eingesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß bei der Herstellung des Vorprodukts oder bei der Herstellung der Polymermischung Calcium-Ionen liefernde Zusätze, wie CaCl_2 , CaCO_3 oder/und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zudosiert werden.

13. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Vorprodukt in einer ersten Zone des Extruders hergestellt wird und zu Ende dieser Zone die weiteren Komponenten zur Herstellung des Polymergemischs zudosiert werden.